

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 12 JUL 2004

WIPO

PCT

*EP04/6035*

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**BEST AVAILABLE COPY**

**Aktenzeichen:**

103 26 137.0

**Anmeldetag:**

06. Juni 2003

**Anmelder/Inhaber:**

BASF Aktiengesellschaft,  
67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines  
Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat  
und Verwendung dieser Formkörper mit erhöhter  
Schneidhärte in chemischen Syntheseverfahren,  
insbesondere in einem Verfahren zur Herstellung  
von Triethyldiamin (TEDA) durch Umsetzung von  
Ethyldiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP)

**IPC:**

C 04 B, B 01 J, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. März 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend Wasserdampf bei einer Temperatur von 100 bis 600°C und einem Absolutdruck von 0,1 bis 10 bar über einen Zeitraum von mindestens 20 Stunden behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper über einen Zeitraum von mindestens 50 Stunden behandelt wird.
3. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper kontinuierlich mit einer WHSV (weight hourly space velocity) von 0,05 bis 5 g Wasserdampf pro Gramm Formkörper und pro Stunde ( $\frac{g_{\text{Wasserdampf}}}{(g_{\text{Formkörper}} \cdot h)}$ ) behandelt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper kontinuierlich mit einer WHSV (weight hourly space velocity) von 0,1 bis 1 g Wasserdampf pro Gramm Formkörper und pro Stunde ( $\frac{g_{\text{Wasserdampf}}}{(g_{\text{Formkörper}} \cdot h)}$ ) behandelt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper bei einer Temperatur von 200 bis 450°C und einem Absolutdruck von 0,1 bis 2 bar behandelt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper bei der Behandlung mit Wasserdampf fest angeordnet ist (Festbett).
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper ein  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  - Molverhältnis von größer 10 : 1 aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper ein  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  - Molverhältnis von größer 50 : 1 aufweist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper ein Bindemittel, ausgewählt aus Oxid des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums, Berylliums und/oder Tonen, enthält.

466/2002 Jm/an 06.06.2003



10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper vor der Behandlung mit einem Gas enthaltend Wasserdampf bei Temperaturen von 100 bis 600°C calciniert wurde.
- 5 11. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper zumindest teilweise in der  $H^+$  und/oder  $NH_4^+$ -Form vorliegt.
- 10 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das kristalline Alumosilikat im Formkörper vom Pentasil-Typ ist.
- 15 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend 2 bis 98 Gew.-% Wasserdampf oder bestehend aus Wasserdampf behandelt wird.
- 20 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend Wasserdampf und 2 bis 80 Gew.-% Ethylendiamin (EDA) behandelt wird.
- 25 15. Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP) in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde.
- 30 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung kontinuierlich und in der Gasphase durchführt.
- 35 17. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man EDA und eine oder mehrere Amin-Verbindung/en aus der Gruppe Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, PIP, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tri(2-aminoethyl)amin, Morpholin, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, N-(2-Hydroxyethyl)piperazin, N-(2-Aminoethyl)piperazin, N,N'-Bis(2-Aminoethyl)piperazin, N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)piperazin und N-(2-Aminoethyl)-N'-(2-Hydroxyethyl)piperazin umsetzt.

18. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man EDA und 7 bis 250 Gew.-% Piperazin (PIP), bezogen auf EDA, umsetzt.
- 5 19. Verfahren nach einem der vier vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man EDA, 8 bis 250 Gew.-% PIP und 23 bis 300 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf EDA, umsetzt.
- 10 20. Verfahren nach einem der fünf vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur für die Umsetzung zu TEDA 310 bis 390°C beträgt.
- 15 21. Verfahren nach einem der sechs vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Absolutdruck bei der Umsetzung zu TEDA 0,1 bis 10 bar beträgt.
- 20 22. Verwendung eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde, als Katalysator in einem Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP).
- 25 23. Chemisches Syntheseverfahren in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde.
- 30 24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei es sich bei der Synthese um eine Alkylierung, Disproportionierung, Acylierung, Isomerisierung, Oligomerisierung, Aminierung, Alkoxylierung, Epoxidierung, Zyklisierung, Hydroxylierung, Kondensation, Hydratisierung oder Dehydratisierung handelt.
- 35 25. Verwendung eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat, bei dem zuvor mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 die Schneidhärte erhöht wurde, als Katalysator in einem durch kristalline Alumosilikate katalysierten chemischen Syntheseverfahren.

Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat und Verwendung dieser Formkörper mit erhöhter Schneidhärte in chemischen Syntheseverfahren, insbesondere in einem Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP).

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat und chemische Syntheseverfahren in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, hierunter insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP).

Chemische und physikalische Eigenschaften von kristallinen Alumosilikaten (Zeolithen) sind z.B. allgemein beschrieben in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Ed., 2000 Electronic Release, Kap. 3.2 (dort auch Verweis auf Ref. [46]). In Kap. 8.3.2. wird die Möglichkeit erwähnt, in Alumosilikaten durch 'Steaming' bei ca. 600°C das Aluminium abzureichern. Vgl. auch Kap. 7.6.

Die Dealuminierung von Alumosilikaten durch 'Steaming' ist auch aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Ed., 2000 Electronic Release, Kap. 6.3.2, und J. Weitkamp et al. (Eds.), Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications, Kap. 3.3.3.3 (S. 142-144), Springer Verlag, und Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 51, „New solid acids and bases“, Seite 152, Elsevier 1989, bekannt.

Aus G.W. Huber et al., Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 139 (2001), Seiten 423-430, (table 4, Seite 427), ist bekannt, dass die BET-Oberfläche von mikroporösem Silica ( $\text{SiO}_2$ ) nach Behandlung mit Wasserdampf deutlich abnimmt und der durchschnittliche Porendurchmesser größer wird.

EP-A1-130 407 (Nitto) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dimethylamin (DMA) aus Ammoniak und Methanol unter Verwendung von bestimmten Zeolith-Katalysatoren, ausgewählt aus Mordenit, Clinoptilolit und Erionit, die zuvor bei 250 bis 700°C mit Wasserdampf, bevorzugt für eine Dauer von 10 bis 30 Stunden, kontaktiert wurden. Verfahrensgemäß wird die Katalysatoraktivität und Selektivität der Reaktion zugunsten von DMA und zuungunsten von Mono- und Trimethylamin erhöht.

EP-A1-1 192 993 (Tosoh Corp.) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysator-Formkörpern durch Mischen von bestimmten Mengen an amorphem Silica mit einer mittleren Partikelgröße von 6 bis 60 nm mit einem kristallinen Alumosilikat, das ein

## 2

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  - Molverhältnis von mindestens 12 aufweist, und anschließender Formgebung in einer ‚molding machine‘. Die so hergestellten Formkörper sollen sich durch eine Härte von mindestens 1 kg ausweisen.

- 5 JP-B-313 20 61 (Tosoh Corp.) beschreibt das Sintern von Alumosilikat-Katalysatorformkörpern bei 500 bis 950°C und mindestens einer Stunde, z.B. 4 Stunden gemäß Katalysatorbeispiel 1, in einer Wasserdampf-Atmosphäre zur Erhöhung der Selektivität bei der Herstellung von Triethylendiaminen und Piperazinen.
- 10 Triethylendiamin (TEDA = DABCO® = 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan) ist ein wichtiges Zwischen- und Endprodukt und findet unter anderem Verwendung bei der Herstellung von Pharmazeutika und Kunststoffen, insbesondere als Katalysator bei der Herstellung von Polyurethanen.
- 15 Zur Herstellung von TEDA existiert eine große Zahl verschiedener Syntheseverfahren, die sich hauptsächlich in der Wahl der Edukte und der eingesetzten Katalysatoren unterscheiden: Siehe z.B. EP-A1-382 055, WO 01/02404, EP-A1-1 215 211 und WO 03/004499.
- 20 EP-A1-842 936 (Äquivalent: US-A-5,741,906) (Air Products) beschreibt die Herstellung von TEDA an ZSM-5-Zeolithen, die mit einem Chelatisierungsmittel vorbehandelt wurden. Diese Vorbehandlung kann mit ‚Steaming‘ kombiniert werden (Seite 4, 1. Zeile).
- 25 Für eine weitere Übersicht zum Stand der Technik zur TEDA-Herstellung siehe z.B. EP-A1-1 215 211 (BASF AG).
- 30 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat zur Verwendung als Katalysator in bekannten zeolithkatalysierten Reaktionen, insbesondere zur Verwendung als Katalysator in einem Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP), aufzufinden, das einfach durchzuführen ist, und eine gegenüber dem Stand der Technik erhöhte Katalysatorstandzeit und Katalysatorstabilität bewirkt.
- 35 Gleichzeitig soll durch das Verfahren keine Desaktivierung des Katalysators eintreten und auch die Selektivität in der jeweiligen zeolithkatalysierten Reaktionen, insbesondere die Selektivität bezüglich TEDA im o.g. Verfahren zur Herstellung von TEDA, nicht beeinträchtigt werden.

## 3

Die Schneidhärte eines Katalysatorformkörpers ist ein Maß für dessen mechanische Stabilität. Für industrielle Anwendungen in den bekannten zeolithkatalysierten Reaktionen, darunter in dem o.g. Verfahren zur Herstellung von TEDA, ist es im allgemeinen wünschenswert, dass die Katalysatorformkörper eine Schneidhärte von  
5 minimal 9,8 N (entsprechend 1,0 kg), bevorzugt > 10 N, insbesondere > 20 N, besitzen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist,  
10 dass der Formkörper mit einem Gas enthaltend Wasserdampf bei einer Temperatur von 100 bis 600°C und einem Absolutdruck von 0,1 bis 10 bar über einen Zeitraum von mindestens 20 Stunden behandelt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es erstmals, die mechanischen  
15 Eigenschaften eines Katalysatorformkörpers, insbesondere *nach* der Kalzination, zu verbessern und die Schneidhärten um mindestens 20 %, insbesondere mindestens 50 %, zu erhöhen.

Die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers erfolgt bevorzugt über einen  
20 Zeitraum von mindestens 50 Stunden, besonders bevorzugt mindestens 100 Stunden.

Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers kontinuierlich mit einer WHSV (weight hourly space velocity) von 0,05 bis 5 g , insbesondere 0,1 bis 1 g, Wasserdampf pro Gramm Formkörper und pro Stunde ( $g_{\text{Wasserdampf}} / (g_{\text{Formkörper}} \cdot h)$ ).  
25

Die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 200 bis 450°C, insbesondere 300 bis 400°C.

Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung des Formkörpers bei einem  
30 Absolutdruck von 0,1 bis 5 bar, insbesondere von 0,1 bis 2 bar.

Vorteilhafterweise ist der Formkörper bei der Behandlung mit Wasserdampf fest angeordnet (Festbett), z.B. in einem Rohrreaktor.

Bevorzugt weist das kristalline Alumosilikat im Formkörper ein  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  -  
35 Molverhältnis von größer 10 : 1, besonders bevorzugt größer 50 : 1, insbesondere größer 100 : 1, ganz besonders größer 200 : 1, ganz besonders bevorzugt größer 400 : 1, auf. Die Obergrenze des  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  - Molverhältnisses liegt jeweils im allgemeinen bei 2400 : 1, insbesondere bei 2000 : 1, ganz besonders bei 1200 : 1.  
40

Die kristallinen Alumosilikate sind durch dem Fachmann bekannte Verfahren herstellbar und/oder kommerziell im Handel erhältlich.

5 Als verfestigende Formgebungsprozesse für die erfindungsgemäß einzusetzenden kristallinen Alumosilikate können im Prinzip alle Methoden zur Erlangung einer entsprechenden Formung verwendet werden. Bevorzugt werden Verfahren, bei denen die Formgebung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 5 mm, erfolgt. Werden Bindemittel und/oder Hilfsmittel benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerweise  
10 ein Mischungs- oder Knetprozess vorgeschaltet. In der Regel erfolgt nach der Extrusion noch ein Kalzinierungsschritt. Die erhaltenen Stränge werden gewünschtenfalls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,5 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Katalysatorformkörper  
15 enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit 0,5 mm Mindestpartikeldurchmesser.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäß einzusetzende Formkörper bis zu 80 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des  
20 Katalysators. Besonders bevorzugte Bindemittelgehalte sind 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 3 bis 35 Gew.-%. Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für derartige Zwecke eingesetzte Verbindungen, bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide, des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors und/oder Zirkoniums. Von besonderem Interesse als Bindemittel ist Siliciumdioxid, wobei das  $\text{SiO}_2$  auch als  
25 Kieselöl oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungsprozess eingebracht werden kann. Auch als Bindemittel verwendbar sind Oxide des Berylliums sowie Tone, z.B. Montmorillonit, Kaolinit, Bentonit, Halloysit, Dickit, Nacrit und Anauxit.

Als Hilfsmittel für die verfestigenden Formgebungsprozesse sind beispielsweise  
30 Verstrangungshilfsmittel für die Extrusion zu nennen, ein übliches Verstrangungsmittel ist Methylcellulose. Derartige Mittel werden in der Regel in einem nachfolgendem Kalzinierungsschritt vollständig verbrannt.

Besonders bevorzugt wurde der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte  
35 Förmkörper zuvor bei Temperaturen von 100 bis 600°C, insbesondere 200 bis 450°C, ganz besonders 300 bis 400°C, calciniert. Die Calcinierungsdauer liegt dabei im allgemeinen bei mindestens einer Stunde, bevorzugt bei 2 bis 24 Stunden, insbesondere 2 bis 10 Stunden. Die Calcinierung erfolgt in einer Gasatmosphäre, enthaltend z.B. Stickstoff-, Luft- und/oder ein Edelgas. In der Regel wird in sauer-



## 5

stoffhaltiger Atmosphäre calciniert, wobei der Sauerstoffgehalt 0,1 bis 90 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 22 Vol.-%, besonders bevorzugt 10 bis 22 Vol.-%, beträgt.

- 5 Besonders bevorzugt liegt im erfindungsgemäßen Verfahren das kristalline Alumosilikat im Formkörper zumindest teilweise in der  $H^+$  und/oder  $NH_4^+$ -Form vor.

- 10 Im erfindungsgemäßen Verfahren ist das kristalline Alumosilikat im Formkörper bevorzugt vom Pentasil-Typ, d.h. es weist eine kristalline Skelett-Struktur aus Siliciumdioxid und Aluminiumoxid auf.

Für das kristalline Alumosilikat, bevorzugt vom Pentasil-Typ, bestehen weder zusätzliche Erfordernisse bezüglich des Materials als solchem noch bezüglich des Verfahrens nach dem dieses erhältlich ist.

- 15 Als erfindungsgemäß einzusetzende kristalline Alumosilikate des Pentasil-Typs sind z. B. folgende Typen geeignet: ZSM-5 (wie z. B. in US-A-3,702,886 offenbart), ZSM-11 (wie z. B. in US-A-3,709,979 offenbart), ZSM-23, ZSM-53, NU-87, ZSM-35, ZSM-48 und Mischstrukturen aus mindestens zwei der oben genannten Zeolithe, insbesondere ZSM-5 und ZSM-11, sowie deren Mischstrukturen.

- 20 Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren der Formkörper mit einem Gas enthaltend 2 bis 98 Gew.-%, insbesondere 30 bis 90 Gew.-%, Wasserdampf oder bestehend aus Wasserdampf behandelt. In einer weiteren Ausführungsform enthält das Gas Wasserdampf in den o.g. Mengen und 2 bis 80 Gew.-%, insbesondere 10 bis 25 50 Gew.-%, EDA.

- 30 Weiterhin betrifft die Erfindung chemische Syntheseverfahren in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit dem oben genannten Verfahren die Schneidhärte erhöht wurde.

- 35 Bei den Syntheseverfahren handelt es sich besonders um Alkylierungen (z.B. von Aromaten mit Alkenen), Disproportionierungen (z.B. von Alkylbenzolen), Acylierungen, Isomerisierungen (z.B. von Alkylbenzolen; z.B. Aris-Verfahren), Oligomerisierungen, Aminierungen (wie z.B. Hydroaminierungen oder Bildung von Aminen aus Alkoholen und Ammoniak), Alkoxylierungen, Epoxidierungen von Alkenen, Zyklisierungen, Hydroxylierungen, Kondensationen, Hydratisierungen (z.B. von Alkenen) oder Dehydratisierungen.

Solche Syntheseverfahren sind dem Fachmann z.B. aus G. Perot et al., J. Molecular Catalysis, 61 (1990), Seiten 173-196,  
K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, Wiley Verlag, 5. Aufl. 1998, (z.B. Seiten 365-373),

- 5 J. Weitkamp, L. Puppe, Catalysis and Zeolites, Springer Verlag, Berlin, 1999, Seiten 438-538,  
und R. Eckehart, P. Kleinschmit, Zeolites – Applications of Synthetic Zeolites, Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage (elektronisch), 2000, Kapitel 7.3, bekannt.

10

Insbesondere wurde ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP) in Gegenwart eines kristallinen Alumosilikat-Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Katalysator einen Formkörper einsetzt, bei dem zuvor mit dem oben genannten Verfahren die Schneidhärte erhöht wurde.

15

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur TEDA-Herstellung unter Verwendung des erfindungsgemäß hergestellten Katalysators mit erhöhter Schneidhärte wird hiermit ausdrücklich verwiesen auf die Lehren der WO 01/02404, EP-A1-1 215 211 und WO 03/004499.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren zur TEDA-Herstellung kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden.

25

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in der Flüssigphase oder bevorzugt in der Gasphase durchgeführt werden.

Bevorzugt wird die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt.

30

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel eignen sich z. B. acyclische oder cyclische Ether mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-Propylether oder dessen Isomere, MTBE, THF, Pyran, oder Lactone, wie gamma-Butyrolacton, Polyether, wie Monoglyme, Diglyme etc., aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, Cyclopentan, Hexan und Petrolether, oder deren Gemische und besonders auch N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Wasser oder wässrige organische Lösungs- oder Verdünnungsmittel der oben genannten Art. Weiterhin ist Ammoniak als Lösungs- oder Verdünnungsmittel geeignet.

35

Besonders bevorzugtes Lösungs- oder Verdünnungsmittel, insbesondere Lösungsmittel, ist Wasser.

5 Als Verdünnungsmittel bei Durchführung der Umsetzung in der Gasphase sind auch Inertgase wie Stickstoff (z. B. über die Sättigung des Reaktorzulaufs hinaus) oder Argon geeignet. Bevorzugt wird die Umsetzung in der Gasphase in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt.

10 Beispielsweise wird die Umsetzung in Gegenwart von 2 bis 1200 Gew.-%, besonders 12 bis 1200 Gew.-%, insbesondere 14 bis 300 Gew.-%, ganz besonders 23 bis 300 Gew.-%, Lösungs- oder Verdünnungsmittel, bezogen auf eingesetztes EDA, durchgeführt.

15 Beispielsweise enthält das im Verfahren eingesetzte Ausgangsgemisch oder der Reaktorzulauf (= Eduktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) 5 bis 80 Gew.-%, besonders 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, EDA und 2 bis 60 Gew.-%, besonders 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, des oder der Lösungs- und Verdünnungsmittel.

20 In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden EDA und eine oder mehrere Amin-Verbindungen, die jeweils eine 2-Aminoethyl-Gruppe,  $\text{—HN—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ , aufweisen, umgesetzt.

25 Solche Amin-Verbindungen sind vorzugsweise Ethanolamine (wie z. B.: Monoethanolamin (MEOA), Diethanolamin (DEOA), Triethanolamin (TEOA)), Piperazin (PIP), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), Tri(2-aminoethyl)amin, Morpholin, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin (AEEA) und Piperazin-Derivate, wie z. B. N-(2-Hydroxyethyl)piperazin (HEP), N-(2-Aminoethyl)piperazin (AEPIP), N,N'-Bis(2-Aminoethyl)piperazin, N,N'-Bis(2-Hydroxyethyl)piperazin und N-(2-Aminoethyl)-N'-(2-Hydroxyethyl)piperazin.  
30 PIP ist besonders bevorzugt.

35 Der Gehalt dieser Amin-Verbindungen im Reaktorzulauf beträgt in dieser besonderen Ausführungsform (in Summe) im allgemeinen 1 bis 1000 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 250 Gew.-%, insbesondere 7 bis 250 Gew.-%, jeweils bezogen auf eingesetztes EDA.

Beispielsweise enthält das im Verfahren eingesetzte Ausgangsgemisch oder der Reaktorzulauf (= Eduktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) (in Summe) 0,5 bis

## 8

50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, dieser Amin-Verbindungen.

5 Da in dieser besonderen Ausführungsform im Falle von eingesetztem MEOA im Ausgangsgemisch oder im Reaktorzulauf es zur Bildung von aus dem Reaktorausstrag (= Produktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) schwer abtrennbaren Nebenprodukten führen kann, beträgt im Fall dieser Amin-Verbindung der Gehalt im Ausgangsgemisch oder Reaktorzulauf bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes EDA.

10 Nach der Umsetzung werden die entstandenen Produkte durch übliche Verfahren, z. B. durch Destillation und/oder Rektifikation, aus dem Reaktionsaustrag isoliert; nicht umgesetzte Ausgangsstoffe können in die Umsetzung zurückgeführt werden.

15 So kann im Reaktionsaustrag des erfindungsgemäßen Verfahrens anfallendes PIP aus diesem, z. B. destillativ, abgetrennt und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

20 Ein Vorteil des Verfahrens besteht auch darin, dass man bei der Aufarbeitung des Reaktionsaustrags erhaltene Zwischenfraktionen, die sowohl TEDA als auch Piperazin enthalten, und Fraktionen, die z. B. N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin (HEP), N-(2-Aminoethyl)-piperazin (AEPIP), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), Tri(2-aminoethyl)amin und/oder N-(2-Aminoethyl)ethanolamin (AEEA) enthalten, erneut in die Umsetzung zurückführen kann.

25 Weiterhin können Zwangsabfälle anderer Aminverbindungen aus anderen Amincyclisierungs- / Kondensationsreaktionen der erfindungsgemäßen Umsetzung zugeführt werden, ohne dass sich die Ausbeuten an TEDA wesentlich verschlechtern.

30 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren so zu führen, dass man, insbesondere bei kontinuierlicher Durchführung (stationärer Zustand), EDA und 14 bis 300 Gew.-% Wasser und 7 bis 250 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA,

35 vorzugsweise EDA und 23 bis 300 Gew.-% Wasser und 8 bis 250 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA,

besonders bevorzugt EDA und 33 bis 250 Gew.-% Wasser und 17 bis 250 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA,

40 ganz besonders bevorzugt EDA und 110 bis 185 Gew.-% Wasser und 25 bis 100 Gew.-% PIP, jeweils bezogen auf EDA,

umsetzt.

- 5 In dieser Ausführungsform kann der Anteil des PIPs oder des EDAs auch in einem Ausmaß von 0,01 bis 20 Gew.-%, beispielsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, zugunsten des Einen und zu Lasten des Anderen erniedrigt oder erhöht werden.

- 10 Beispielsweise enthält das im Verfahren eingesetzte Ausgangsgemisch oder der Reaktorzulauf in dieser besonders bevorzugten Ausführungsform 10 bis 60 Gew.-% Wasser, 20 bis 70 Gew.-% EDA und 5 bis 50 Gew.-% PIP,

vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-% Wasser, 20 bis 65 Gew.-% EDA und 5 bis 50 Gew.-% PIP,

- 15 besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% Wasser, 20 bis 60 Gew.-% EDA und 10 bis 50 Gew.-% PIP,

- 20 ganz besonders bevorzugt 45 bis 55 Gew.-% Wasser, 30 bis 40 Gew.-% EDA und 10 bis 30 Gew.-% PIP,

wobei der Anteil des PIPs oder des EDAs auch in einem Ausmaß wie oben beschrieben zugunsten des Einen und zu Lasten des Anderen erniedrigt oder erhöht werden kann.

- 25 In dieser besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens enthält der Reaktorzulauf neben EDA, PIP und Wasser in den oben angeführten Mengenverhältnissen oder Mengen bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, besonders weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 2 Gew.-%, weiterer Komponenten.

- 30 In dieser besonders bevorzugten Ausführungsform kann man bei den oben angeführten Mengenverhältnissen oder Mengen der Einsatzstoffe die Reaktion, insbesondere bei kontinuierlicher Fahrweise (im stationären Zustand), so führen, dass sich EDA fast vollständig (d.h. Umsatz größer 95 %, insbesondere größer 97 %) zu TEDA und PIP mit einer Selektivität größer 90 %, insbesondere größer 95 %, umsetzt.

- 35 Das Verfahren wird vorzugsweise durch Einstellung eines entsprechenden EDA / PIP Verhältnisses im Reaktorzulauf (= Eduktstrom bei kontinuierlicher Fahrweise) in den o.g. Bereichen so durchgeführt, dass der Verbrauch an PIP durch Abtrennung von PIP aus dem Reaktionsaustrag und Rückführung in den Reaktorzulauf in der Gesamtbilanz  
40 gegen Null geht (z. B. 0 bis 30 kg, insbesondere 0 bis 15 kg, ganz besonders 0 bis

## 10

10 kg, pro 100 kg TEDA im Reaktionsaustrag), insbesondere Null ist, und gleichzeitig das eingesetzte EDA vollständig ( $> 95\%$ , insbesondere  $> 97\%$ , ganz besonders  $> 99\%$ ) umgesetzt wird. D.h. im Ergebnis während der kontinuierlichen Fahrweise im wesentlichen kein zusätzliches PIP dem Verfahren zugeführt wird.

5

Da bei einer solchen Reaktionsführung die Menge an ausgetragenen EDA gegen Null geht, ist die Auftrennung des Reaktorausstrages, z. B. durch Destillation und/oder Rektifikation, nach dieser Verfahrensvariante besonders einfach.

- 10 Die Reaktionstemperatur im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt bevorzugt 270 bis 400°C, besonders bevorzugt 310 bis 390°C, insbesondere 310 bis 350°C.

Die Eduktkomponenten oder der Reaktorzulauf werden vorteilhafterweise vortemperierte.

15

Für die Durchführung des Verfahrens haben sich weiterhin folgende Reaktionsbedingungen als günstig erwiesen:

20

- eine WHSV (weight hourly space velocity) bezogen auf in die Umsetzung eingesetzte Amine von  $0,05$  bis  $6\text{ h}^{-1}$ , vorzugsweise von  $0,1$  bis  $1\text{ h}^{-1}$ , besonders bevorzugt von  $0,3$  bis  $1\text{ h}^{-1}$ , und
- ein Druck (absolut) von  $0,01$  bis  $40\text{ bar}$ , besonders  $0,1$  bis  $10\text{ bar}$ , vorzugsweise von  $0,8$  bis  $2\text{ bar}$ .

25

Als Reaktoren, in denen das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, eignen sich Rührbehälter, insbesondere Rohrreaktoren und Rohrbündelreaktoren. Der Zeolith-Katalysator ist im Reaktor bevorzugt als Festbett angeordnet.

30

Die Umsetzung in der Flüssigphase kann z. B. in der Suspensions-, Riesel- oder Sumpffahrweise erfolgen.

Die bevorzugte Umsetzung in der Gasphase kann in einem Katalysator-Wirbelbett oder bevorzugt –Festbett erfolgen.

35

Im Folgenden Absatz wird zusätzlich beispielhaft geschildert, wie das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann:

40

Der Reaktorzulauf (Zusammensetzung: wie oben beschrieben) wird in einem Verdampfer, der gegebenenfalls Bestandteil des eigentlichen Reaktors sein kann, bei

einer Temperatur von 250 - 500°C in die Gasphase überführt und auf den Katalysator geleitet. Der am Reaktorausgang gasförmig anfallende Reaktionsaustrag wird durch im Kreislauf gepumpten verflüssigten Reaktionsaustrag bei Temperaturen von 20 - 100°C, bevorzugt bei 80°C gequenchet. Dieser verflüssigte Reaktionsaustrag wird wie folgt aufgearbeitet: In einer ersten Destillationsstufe werden Leichtsieder wie Acetaldehyd, Ethylamin, Ammoniak und Wasser sowie heterocyclische Verbindungen, die als Nebenkomponenten in der Synthese gebildet werden, abgetrennt. In einer zweiten Destillationsstufe wird der Reaktionsaustrag von Piperazin befreit, welches erneut dem Reaktorzulauf zugeführt wird. Der Strom des abgetrennten Piperazins kann dabei bis zu 20 Gew.-% TEDA enthalten. (Alternativ ist auch die gleichzeitige Abtrennung von Wasser und Piperazin möglich, die gemeinsam in den Reaktorzulauf zurückgeführt werden können). In einer dritten Destillationsstufe wird das Wertprodukt TEDA destillativ aus dem Reaktionsaustrag gewonnen und bei Bedarf, z. B. in einer nachfolgenden Kristallisationsstufe (z. B. wie weiter unten beschrieben), weiter aufgearbeitet.

#### Beispiele

Die Schneidhärten wurden gemessen an einem Apparat der Firma Zwick (Typ: BZ2.5/TS1S; Vorkraft: 0,5 N, Vorkraft Geschwindigkeit: 10 mm/Min.; Prüfgeschwindigkeit: 1,6 mm/Min.) und sind die Mittelwerte von jeweils 10 gemessenen Katalysatorsträngen.

Die Schneidhärte wurde im Detail wie folgt bestimmt:

Extrudate wurden durch eine Schneide von 0,3 mm Stärke mit zunehmender Kraft belastet, bis das Extrudat durchtrennt war. Die dazu benötigte Kraft ist die Schneidehärte in N (Newton). Die Bestimmung erfolgte auf einem Prüfgerät der Firma Zwick, Ulm, mit feststehendem Drehteller und frei beweglichem, vertikalem Stempel mit eingebauter Schneide von 0,3 mm Stärke. Der bewegliche Stempel mit der Schneide war mit einer Kraftmessdose zur Kraftaufnahme verbunden und bewegte sich während der Messung gegen den feststehenden Drehteller, auf der das zu messende Extrudat lag. Das Prüfgerät wurde durch einen Computer gesteuert, der die Meßergebnisse registrierte und auswertete. Aus einer gut durchmischten Katalysatorprobe wurden 10 gerade, möglichst rissefreie Extrudate mit einer mittleren Länge von 2 bis 3 mal dem Durchmesser entnommen, deren Schneidhärten ermittelt und anschließend gemittelt.

In den folgenden Ergebnistabellen ist die weight hourly space velocity (WHSV) angegeben in g EDA+PIP (=  $g_{org}$ ) pro g Katalysator und pro Stunde.

Das EDA/PIP/H<sub>2</sub>O – Verhältnis bezieht sich auf das Gewicht (Gew.-%)

Das Modul ist das molare SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Verhältnis.

- 5 U = Umsatz in Gew.-% bezogen auf die eingesetzte Menge des in der Tabelle genannten Stoffs (EDA bzw. PIP); S = Selektivität der Reaktion für das angegebene Produkt bezogen auf umgesetzte –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>– Einheiten stammend aus EDA und PIP.

- 10 Die folgende Tabelle 1 zeigt Ergebnisse aus Versuchen zur Umsetzung von gasförmigen Ethylendiamin/Piperazin/Wasser-Gemischen zu Triethylendiamin (TEDA). Man erkennt, dass die ‚Ausbau-Katalysatoren‘ A und B eine im Vergleich zum eingebauten Katalysator deutliche erhöhte Schneidhärte aufweisen. Durch die Erhöhung der Schneidhärte wird im Rahmen der Messgenauigkeit (+/- 1 %) keinerlei Desaktivierung bei einer gleichen Selektivität bezüglich TEDA beobachtet.

15

Tabelle 1

Kat. <sup>[a]</sup>	Strang Ø [mm]	Zeit [h]	Härte <sup>[d]</sup> [N]	U(EDA) [%]	S(TEDA) [%]
A	1,9 <sup>[b]</sup>	0	12	95	94
		410	27	94	93
B	2,1 <sup>[c]</sup>	0	11	95	88
		500	38	95	87

[a] H-ZSM-5, Modul 1000;

20 [b] 20 Gew.-% SiO<sub>2</sub> als Bindemittel;

[c] 26 Gew.-% SiO<sub>2</sub> als Bindemittel;

[d] Schneidhärte.

Testbedingungen: WHSV = 0,50 g<sub>org</sub>/(g<sub>Kat</sub>h); T = 350°C; EDA/PIP/H<sub>2</sub>O = 25/25/50.

25

- 30 Die folgende Tabelle 2 zeigt Versuchsergebnisse bezüglich der mechanischen Eigenschaften des Katalysators C (H-ZSM-5, Modul 1000, 20 Gew.-% SiO<sub>2</sub> als Bindemittel, versträngt) nach einer Behandlung mit Wasserdampf bei 350°C [WHSV = 0,3 g<sub>Wasserdampf</sub>/(g<sub>Kat</sub>h)]. Es ergibt sich eine deutliche Zunahme der Schneidhärte der Katalysatorformkörper von 16 auf 26 N nach 259 Stunden (h). Nach 452 h erreicht man eine Schneidhärte von 28 N. Der Performance dieses Katalysators bei der TEDA-Synthese [U(EDA), U(PIP) und S(TEDA)] bleibt im Vergleich zu den Ausgangswerten im Rahmen der Messgenauigkeit (+/- 1 %) unverändert.



Tabelle 2

Kat. <sup>[a]</sup>	Strang Ø [mm]	Binder <sup>[b]</sup> [Gew.-%]	Zeit [h]	Härte <sup>[c]</sup> [N]	U(EDA) [%]	S(TEDA) [%]
C	1,9	20	0	16	95	92
			259	26	-	-
			452	28	95	91

[a] H-ZSM-5, Modul 1000;

5 [b] SiO<sub>2</sub>;

[c] Schneidhärte;

Testbedingungen: WHSV = 0,50 g<sub>org</sub>/(g<sub>Kat</sub>h); T = 350°C; EDA/PIP/H<sub>2</sub>O = 25/25/50.

10 Die folgende Tabelle 3 zeigt Versuchsergebnisse für die Wasserdampfbehandlung [T = 350°C, WHSV = 0,3 g<sub>Wasserdampf</sub>/g<sub>Kat</sub>h] von Katalysatorsträngen auf Basis von ZrO<sub>2</sub> als Bindermaterial (Kat. D). Wie ersichtlich, kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter den beschriebenen Bedingungen im Falle von ZrO<sub>2</sub> als Bindermaterial (= Bindemittel) eine Zunahme der Schneidhärte von 2,6 N auf 3,6 N erreicht werden kann.

15

Tabelle 3

Kat. <sup>[a]</sup>	Binder <sup>[b]</sup>	Strang Ø [mm]	Zeit [h]	Härte <sup>[c]</sup> [N]	Zunahme [%]
D	ZrO <sub>2</sub>	1,9	0	2,6	-
			72	3,0	15
			262	3,6	38

[a] H-ZSM-5, Modul 1000;

[b] 20 Gew.-% Bindemittel;

20 [c] Schneidhärte.

Die Versuchsergebnisse der folgenden Tabelle 4 zeigen, dass die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielte Erhöhung der Schneidhärte nicht beschränkt ist auf die Verwendung von H-ZSM-5 als Aktivkomponente eines Katalysatorformkörpers.

25 Z.B. auch ein Katalysator bestehend aus 80 Gew.-% H-Mordenit [Si/Al-Verhältnis = 7,8] und 20 Gew.-% SiO<sub>2</sub> (Kat. E) zeigt eine signifikante Zunahme der Schneidhärte nach hier 50 h unter den Behandlungsbedingungen [T = 350°C und einem WHSV = 0,3 g<sub>Wasserdampf</sub>/g<sub>Kat</sub>h].

Tabelle 4

Kat. <sup>[a]</sup>	Binder <sup>[b]</sup>	Strang Ø [mm]	Zeit [h]	Härte <sup>[c]</sup> [N]	Zunahme [%]
E	SiO <sub>2</sub>	1,7	0	6,3	-
			50	9,1	44
			100	12,4	97

[a] H-Mordenit, Modul 7,8;

5 [b] jeweils 20 Gew.-% Bindemittel;

[c] Schneidhärte

- Verfahren zur Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat und Verwendung dieser Formkörper mit erhöhter Schneidhärte in chemischen Syntheseverfahren, insbesondere in einem Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP).

#### Zusammenfassung

- Erhöhung der Schneidhärte eines Formkörpers enthaltend ein kristallines Alumosilikat, indem der Formkörper mit einem Gas enthaltend Wasserdampf bei einer Temperatur von 100 bis 600°C und einem Absolutdruck von 0,1 bis 10 bar über einen Zeitraum von mindestens 20 Stunden behandelt wird und Verwendung dieser Formkörper mit erhöhter Schneidhärte in chemischen Syntheseverfahren, insbesondere in einem Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (TEDA) durch Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) und/oder Piperazin (PIP).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**